

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

#

**Aktenzeichen:** 100 07 721.8

**Anmeldetag:** 19. Februar 2000

**Anmelder/Inhaber:** Mitsubishi Polyester Film GmbH, Wiesbaden/DE

**Bezeichnung:** Weiße, biaxial orientierte Folie aus einem kristallisierbaren Thermoplasten mit hohem Weißgrad

**IPC:** B 32 B, C 08 K, B 29 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 10. Juli 2000  
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident  
Im Auftrag

Azurk:

Weiße, biaxial orientierte Folie aus einem kristallisierbaren Thermoplasten mit hohem Weißgrad

Die Erfindung betrifft eine weiße, biaxial orientierte Folie aus einem kristallisierbaren  
5 Thermoplasten mit hohem Weißgrad, deren Dicke im Bereich von 10 bis 500 µm liegt. Die Folie enthält mindestens Titandioxid als Pigment und einen optischen Aufheller und zeichnet sich durch eine gute Verstreckbarkeit und durch sehr gute optische und mechanische Eigenschaften aus. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Folie und ihre Verwendung.

10 Weiße Folien mit einer Dicke zwischen 10 und 500 µm sind hinreichend bekannt. Der Weißgrad dieser bekannten Folien liegt in aller Regel bei  $\leq 80\%$ . Des weiteren weisen die Folien eine unerwünschte Gelbstichigkeit auf, d.h. die Folien sind nicht strahlend weiß. Beispielsweise liegt der Gelbwert, der dickenabhängig ist, bei 10 bis 100 µm dicken Folien  
15 bei  $> 45$ .

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine weiße Folie mit einer Dicke von 10 bis 500 µm bereitzustellen, die neben einer guten Verstreckbarkeit, guten mechanischen  
20 sowie optischen Eigenschaften vor allem einen hohen Weißgrad in Kombination mit einem niedrigen Gelbwert aufweist.

Zu den guten optischen Eigenschaften zählen beispielsweise eine homogene, streifenfreie Einfärbung über die gesamte Folienbreite und -länge, eine niedrige Transparenz ( $\leq 40\%$ ) und ein akzeptabler Oberflächenglanz ( $\geq 10$ ).

25 Ein niedriger Gelbwert bedeutet, daß der Gelbwert der Folien bei einer Foliendicke im

Bereich von 10 bis 500  $\mu\text{m}$  gemäß der Erfindung bei  $\leq 40$ , vorzugsweise  $\leq 35$ , besonders bevorzugt bei  $\leq 30$  liegt.

5 Ein hoher Weißgrad bedeutet, daß der Weißgrad der Folien bei  $\geq 85\%$ , vorzugsweise bei  $\geq 87\%$ , insbesondere bei  $\geq 90\%$  liegt.

10 Zu den guten mechanischen Eigenschaften zählt unter anderem ein hoher E-Modul ( $E_{\text{MD}} > 3300 \text{ N/mm}^2$ ;  $E_{\text{TD}} > 4800 \text{ N/mm}^2$ ) sowie gute Reißfestigkeitswerte (in MD  $> 130 \text{ N/mm}^2$ ; in TD  $> 180 \text{ N/mm}^2$ ) und gute Reißdehnungswerte in Längs- und Querrichtung (in MD  $> 120\%$ ; in TD  $> 70\%$ ).

Zu der guten Verstreckbarkeit zählt, daß sich die Folie bei ihrer Herstellung sowohl in Längs- als auch in Querrichtung hervorragend und ohne Abrisse orientieren läßt.

15 Darüber hinaus sollte die erfindungsgemäße Folie rezyklierbar sein, d.h. daß während der Folienherstellung im laufenden Betrieb anfallendes Verschnittmaterial wieder in den Produktionsbetrieb zurückgeschleust werden kann, insbesondere ohne Verlust der optischen und der mechanischen Eigenschaften der Folie.

20 Gelöst wird diese Aufgabe durch eine weiße Folie mit einer Dicke im Bereich von 10 bis 500  $\mu\text{m}$ , die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Folie mindestens ein Titandioxid vom Rutil-Typ als Weißpigment und mindestens optischen Aufheller enthält, wobei der optische Aufheller und/oder das Titandioxid als Masterbatch bei der Folienherstellung zudosiert werden.

25 Die weiße Folie enthält als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten. Geeignete kristallisierbare bzw. teilkristalline Thermoplaste sind beispielsweise

Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyethylennaphthalat, wobei Polyethylenterephthalat bevorzugt ist.

Erfindungsgemäß versteht man unter kristallisierbarem Thermoplasten

- 5     - kristallisierbare Homopolymere;
- kristallisierbare Copolymere;
- kristallisierbare Compounds;
- kristallisierbares Rezyklat und
- andere Variationen von kristallisierbaren Thermoplasten.

10   Die weiße Folie kann sowohl einschichtig als auch mehrschichtig sein. Die weiße Folie kann ebenfalls mit diversen Copolyestern oder Haftvermittlern beschichtet sein.

15   Die weiße Folie enthält mindestens Titandioxid vom Rutil-Typ als Pigment, wobei die Menge an Pigment vorzugsweise zwischen 0,3 und 25 Gew.-% liegt, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten. Erfindungsgemäß wird das Titandioxid über die sogenannte Masterbatch-Technologie bei der Folienherstellung zudosiert.

20   Die Folie enthält mindestens einen optischen Aufheller, wobei der optische Aufheller in Mengen von 10 bis 50.000 ppm, insbesondere von 20 bis 30.000 ppm, besonders bevorzugt von 50 bis 25.000 ppm, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, eingesetzt wird. Erfindungsgemäß wird auch der optische Aufheller über die sogenannte Masterbatch-Technologie bei der Folienherstellung zudosiert.

25   Die erfindungsgemäßen optischen Aufheller sind in der Lage, UV-Strahlen im Bereich von 360 bis 380 nm zu absorbieren und als längerwelliges, sichtbares blauvioletttes Licht wieder abzugeben.

Geeignete optische Aufheller sind Bis-benzoxazole, Phenylcumarine und Bis-sterylbiphenyle, insbesondere Phenylcumarin, besonders bevorzugt sind Triazin-phenylcumarin, das unter der Produktbezeichnung <sup>®</sup>Tinopal bei Ciba-Geigy, Basel, Schweiz erhältlich ist, oder <sup>®</sup>Hostalux KS (Clariant, Deutschland) sowie <sup>®</sup>Eastobrite OB-1 (Eastman).

Sofern zweckmäßig können neben dem optischen Aufheller auch noch in Polyester lösliche blaue Farbstoffe zugesetzt werden. Als geeignete blaue Farbstoffe haben sich Kobaltblau, Ultramarinblau und Anthrachinonfarbstoffe, insbesondere Sudanblau 2 (BASF, Ludwigshafen, Bundesrepublik Deutschland) erwiesen.

Die blauen Farbstoffe werden in Mengen von 10 bis 10.000 ppm, insbesondere 20 bis 5.000 ppm, besonders bevorzugt 50 bis 1.000 ppm, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, eingesetzt.

Die Titandioxidteilchen bestehen überwiegend aus Rutil, welcher im Vergleich zu Anatas eine höhere Deckkraft zeigt. In einer bevorzugten Ausführungsform bestehen die Titandioxidteilchen zu mindestens 95 Gew.-% aus Rutil. Sie können nach einem üblichen Verfahren, z.B. nach dem Chlorid- oder dem Sulfat-Prozeß, hergestellt werden. Ihre Menge in der Kernschicht beträgt zweckmäßigerweise 0,3 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Kernschicht. Die mittlere Teilchengröße ist relativ klein und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,10 bis 0,30 µm, gemessen nach der Sedigraphmethode.

Durch Titandioxid der vorstehend beschriebenen Art entstehen innerhalb der Polymermatrix keine Vakuolen während der Folienherstellung.

Die Titandioxidteilchen können einen Überzug aus anorganischen Oxiden besitzen, wie

er üblicherweise als Überzug für  $\text{TiO}_2$ -Weißpigment in Papieren oder Anstrichmitteln zur Verbesserung der Lichtechtheit eingesetzt wird.

- 5  $\text{TiO}_2$  ist bekanntlich fotoaktiv. Bei Einwirkung von UV-Strahlen bilden sich freie Radikale auf der Oberfläche der Partikel. Diese freien Radikale können in die Polymermatrix wandern, was zu Abbaureaktionen und Vergilbung führt. Um dies zu vermeiden, können die  $\text{TiO}_2$ -Partikel oxidisch beschichtet werden. Zu den besonders geeigneten Oxiden für die Beschichtung gehören die Oxide von Aluminium, Silicium, Zink oder Magnesium oder Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Verbindungen.  $\text{TiO}_2$ -Partikel mit einem
- 10 Überzug aus mehreren dieser Verbindungen werden z. B. in der EP-A-0 044 515 und EP-A-0 078 633 beschrieben. Weiterhin kann der Überzug organische Verbindungen mit polaren und unpolaren Gruppen enthalten. Die organischen Verbindungen müssen bei der Herstellung der Folie durch Extrusion der Polymerschmelze ausreichend thermostabil sein. Polare Gruppen sind beispielsweise -OH; -OR; -COOX; (X = R; H oder Na, R = Alkyl mit
- 15 1 bis 34 C-Atomen). Bevorzugte organische Verbindungen sind Alkanole und Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen in der Alkylgruppe, insbesondere Fettsäuren und primäre n-Alkanole mit 12 bis 24 C-Atomen, sowie Polydiorganosiloxane und/oder Polyorgano-hydrogensiloxane wie z. B. Polydimethylsiloxan und Polymethylhydrogensiloxan.
- 20 Der Überzug für die Titandioxidteilchen besteht gewöhnlich aus 1 bis 12, insbesondere 2 bis 6 g anorganischer Oxide und/oder 0,5 bis 3, insbesondere 0,7 bis 1,5 g organischer Verbindung, bezogen auf 100 g Titandioxidteilchen. Der Überzug wird üblicherweise auf die Teilchen in wäßriger Suspension aufgebracht. Die anorganischen Oxide können aus wasserlöslichen Verbindungen, z. B. Alkali-, insbesondere Natriumnitrat, Natriumsilikat
- 25 (Wasserglas) oder Kieselsäure in der wäßrigen Suspension ausgefällt werden.

Unter anorganischen Oxiden wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiO}_2$  sind auch die Hydroxide oder deren

- verschiedene Entwässerungsstufen wie z. B. Oxidhydrat zu verstehen, ohne daß man deren genaue Zusammensetzung und Struktur kennt. Auf das  $\text{TiO}_2$ -Pigment werden nach dem Glühen und Mahlen in wäßriger Suspension die Oxidhydrate z. B. des Aluminiums und/oder Silicium gefällt, die Pigmente werden dann gewaschen und getrocknet. Diese
- 5 Ausfällung kann somit direkt in einer Suspension geschehen, wie sie im Herstellprozeß nach der Glühung und der sich anschließenden Naßmahlung anfällt. Die Ausfällung der Oxide und/oder Oxidhydrate der jeweiligen Metalle erfolgt aus den wasserlöslichen Metallsalzen im bekannten pH-Bereich. Für das Aluminium wird beispielsweise
- 10 Aluminiumsulfat in wäßriger Lösung ( $\text{pH}: \leq 4$ ) eingesetzt und durch Zugabe von wäßriger Ammoniaklösung oder Natronlauge im pH-Bereich zwischen 5 und 9, vorzugsweise zwischen 7 und 8,5, das Oxidhydrat gefällt. Geht man von einer Wasserglas- oder Alkalialuminatlösung aus, sollte der pH-Wert der vorgelegten  $\text{TiO}_2$ -Suspension im stark
- 15 alkalischen Bereich ( $\text{pH}: \geq 8$ ) liegen. Die Ausfällung erfolgt dann durch Zugabe von Mineralsäure wie Schwefelsäure im pH-Bereich 5 bis 8. Nach der Ausfällung der Metalloxide wird die Suspension noch 15 min bis etwa 2 Stunden gerührt, wobei die ausgefällten Schichten eine Alterung erfahren. Das beschichtete Produkt wird von der wäßrigen Dispersion abgetrennt und nach dem Waschen bei erhöhter Temperatur, insbesondere im Bereich von 70 bis 100 °C, getrocknet.
- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Folie gemäß der Erfindung neben dem kristallisierbaren Thermoplasten, der vorzugsweise Polyethylenterephthalat ist, 0,3 bis 25 Gew.-% Titandioxid vom Rutil-Typ mit einem Teilchendurchmesser von 0,1 bis 0,5  $\mu\text{m}$ , welches als Masterbatch bei der Folienherstellung zudosiert wird, wobei Titandioxid der Firma Kerr McGee (<sup>®</sup>Tronox RFK2) oder Sachtleben (<sup>®</sup>Hombitan der Klassen R oder RC)
- 25 bevorzugt wird, sowie 10 bis 50.000 ppm eines optischen Aufhellers, der ebenfalls über Masterbatch zudosiert wird und der im Thermoplasten löslich ist, wobei Triazinphenylcumarin (<sup>®</sup>Tinopal, Ciba Geigy, Schweiz), <sup>®</sup>Hostalux KS (Clariant, Deutschland)

sowie <sup>®</sup>Eastobright OB-1 (Eastman) besonders bevorzugt sind.

5 Gegebenenfalls kann die erfindungsgemäße Folie noch einen blauen Farbstoff, der zweckmäßigerweise auch als Masterbatch bei der Folienherstellung zu dosiert wird, enthalten, wobei <sup>®</sup>Sudanblau 2 (BASF, Deutschland) bevorzugt wird.

10 Durch die synergistische Wirkung des Titandioxid vom Rutil-Typ und des optischen Aufhellers weist die Folie einen Weißgrad von  $\geq 85\%$ , vorzugsweise  $\geq 87\%$ , insbesondere  $\geq 90\%$  in Kombination mit einem Gelbwert von  $\leq 40$ , vorzugsweise  $\leq 35$ , insbesondere  $\leq 30$  bei einer Dicke im Bereich von 10  $\mu\text{m}$  bis 500  $\mu\text{m}$  auf. Die Folie sieht visuell extrem weiß auf, sie hat keinen Gelbstich.

15 Die Standardviskosität SV (DCE) des Polyethylenterephthalats, gemessen in Dichlor-essigsäure nach DIN 53728, liegt zwischen 600 und 1000, vorzugsweise zwischen 700 und 900.

Die intrinsische Viskosität IV (DCE) berechnet sich aus der Standardviskosität SV (DCE) wie folgt:

$$\text{IV (DCE)} = 6,67 \cdot 10^{-4} \text{ SV (DCE)} + 0,118$$

20 Die erfindungsgemäße weiße Folie kann sowohl einschichtig als auch mehrschichtig sein. In der mehrschichtigen Ausführungsform ist die weiße Folie aus mindestens einer Kernschicht und mindestens einer Deckschicht aufgebaut, wobei insbesondere ein dreischichtiger A-B-A oder A-B-C Aufbau bevorzugt ist.

25 Für diese Ausführungsform ist es wesentlich, daß das Polyethylenterephthalat der Kernschicht eine ähnliche Standardviskosität besitzt wie das Polyethylenterephthalat der



Deckschicht (en), die an die Kernschicht angrenzt (angrenzen).

In einer besonderen Ausführungsform können die Deckschichten auch aus einem Polyethylenaphthalat-Homopolymeren oder aus einem Polyethylenterephthalat-  
5 Polyethylenaphthalat-Copolymeren oder einem Compound bestehen. In dieser besonderen Ausführungsform haben die Thermoplaste der Deckschichten ebenfalls eine ähnliche Standardviskosität wie das Polyethylenterephthalat der Kernschicht.

In der mehrschichtigen Ausführungsform sind das Titandioxid sowie der optische Aufheller und gegebenenfalls der blaue Farbstoff vorzugsweise in der Kernschicht enthalten. Bei

10 Bedarf können auch die Deckschichten ausgerüstet sein.

Anders als in der einschichtigen Ausführungsform bezieht sich in der mehrschichtigen Ausführungsform die Menge an Additiven auf das Gewicht der Thermoplasten in der mit dem/den Additiven ausgerüsteten Schicht.

15

Des weiteren ist die erfindungsgemäße Folie ohne Umweltbelastung und ohne Verlust der mechanischen Eigenschaften problemlos rezyklierbar, wodurch sie sich beispielsweise für die Verwendung als kurzlebige Werbeschilder, Labels oder anderer Werbeartikel eignet.

20 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Folie kann beispielsweise nach einem Extrusionsverfahren in einer Extrusionsstraße erfolgen.

Erfindungsgemäß ist die Zugabe des Titandioxids, des optischen Aufhellers und gegebenenfalls des blauen Farbstoffes über die Masterbatch-Technologie. Die Additive  
25 werden in einem festen Trägermaterial voll dispergiert. Als Trägermaterialien kommen der Thermoplast selbst, wie z. B. das Polyethylenterephthalat oder auch andere Polymere, die mit dem Thermoplasten ausreichend verträglich sind, in Frage.

Wichtig ist, daß die Korngröße und das Schüttgewicht des/der Masterbatches ähnlich der Korngröße und dem Schüttgewicht des Thermoplasten ist, so daß eine homogene Verteilung und damit eine homogene Weißfärbung und ein homogener Gelbwert erreicht werden.

5

Die Polyesterfolien können nach bekannten Verfahren aus einem Polyesterrohstoff mit ggf. weiteren Rohstoffen sowie dem optischen Aufheller, dem Titandioxid, gegebenenfalls dem blauen Farbstoff und/oder weiteren üblichen Additiven in üblicher Menge von 0,1 bis maximal 10 Gew.-% sowohl als Monofolien als auch als mehrschichtige, ggf. koextrudierte

10 Folien mit gleichen oder unterschiedlich ausgebildeten Oberflächen hergestellt werden, wobei eine Oberfläche beispielsweise pigmentiert ausgerüstet ist und die andere Oberfläche kein Pigment enthält. Ebenso können eine oder beide Oberflächen der Folie nach bekannten Verfahren mit einer üblichen funktionalen Beschichtung versehen werden.

15 Bei dem bevorzugten Extrusionsverfahren zur Herstellung der Polyesterfolie wird das in dem Extruder aufgeschmolzene Polyestermaterial durch eine Schlitzdüse extrudiert und als weitgehend amorphe Vorfolie auf einer Kühlwalze abgeschreckt. Diese Folie wird anschließend erneut erhitzt und in Längs- und Querrichtung bzw. in Quer- und in Längsrichtung bzw. in Längs-, in Quer- und nochmals in Längsrichtung und/oder

20 Querrichtung gestreckt. Die Strecktemperaturen liegen erfindungsgemäß bei  $T_g + 10$  K bis  $T_g + 60$  K ( $T_g$  = Glasstemperatur), das Streckverhältnis der Längsstreckung liegt erfindungsgemäß bei 2 bis 6, insbesondere bei 2,5 bis 4,5, das der Querstreckung bei 2 bis 5, insbesondere bei 3 bis 4,5, und das der ggf. durchgeführten zweiten Längsstreckung bei 1,1 bis 3. Die erste Längsstreckung kann ggf. gleichzeitig mit der Querstreckung

25 (Simultantstreckung) durchgeführt werden. Anschließend folgt die Thermofixierung der Folie bei Ofentemperaturen von 200 bis 260 °C, insbesondere bei 220 bis 250 °C. Anschließend wird die Folie abgekühlt und aufgewickelt.

5 Durch die überraschende Kombination ausgezeichneter Eigenschaften eignet sich die erfindungsgemäße, Folie hervorragend für eine Vielzahl verschiedener Anwendungen, beispielsweise für Innenraumverkleidungen, für Messebau und Messeartikel, für Displays, für Schilder, für Etiketten, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, als Kaschiermedium und für Lebensmittelanwendungen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

10 Die Messung der einzelnen Eigenschaften erfolgt dabei gemäß der folgenden Normen bzw. Verfahren.

### **Meßmethoden**

#### **Oberflächenglanz**

15 Der Oberflächenglanz wird bei einem Meßwinkel von 20° nach DIN 67530 gemessen.

#### **Lichttransmission/Transparenz**

Unter der Lichttransmission/Transparenz ist das Verhältnis des insgesamt durchgelassenen Lichtes zur einfallenden Lichtmenge zu verstehen.

20 Die Lichttransmission wird mit dem Messgerät "Hazegard plus" nach ASTM D 1003 gemessen.

#### **Oberflächendefekte, homogene Einfärbung**

25 Die Oberflächendefekte und die homogene Einfärbung werden visuell bestimmt.

#### **Mechanische Eigenschaften**

Der E-Modul, die Reißfestigkeit und die Reißdehnung werden in Längs- und Querrichtung nach ISO 527-1-2 gemessen.

### **SV (DCE), IV (DCE)**

- 5 Die Standardviskosität SV (DCE) wird angelehnt an DIN 53726 in Dichloressigsäure gemessen.

Die intrinsische Viskosität (IV) berechnet sich wie folgt aus der Standardviskosität (SV)

$$IV (DCE) = 6,67 \cdot 10^{-4} SV (DCE) + 0,118$$

10

### **Gelbwert**

Der Gelbwert YID ist die Abweichung von der Farblosigkeit in Richtung "Gelb" und wird gemäß DIN 6167 gemessen.

15

### **Weißgrad**

Der Weißgrad wird nach Berger bestimmt, wobei in der Regel mehr als 20 Folienlagen aufeinander gelegt werden. Die Bestimmung des Weißgrades erfolgt mit Hilfe des elektrischen Remissionsphotometers<sup>®</sup> ELREPHO der Firma Zeiss, Oberkochen (DE), Normlichtart C, 2° Normalbeobachter. Der Weißgrad wird als  $WG = RY + 3RZ - 3RX$  definiert.

20

WG = Weißgrad, RY, RZ, RX = entsprechende Reflexionsfaktoren bei Einsatz des Y-, Z- und X-Farbmessfilters. Als Weißstandard wird ein Pressling aus Bariumsulfat (DIN 5033, Teil 9) verwendet. Eine ausführliche Beschreibung ist z.B. in Hansl Loos "Farbmessung", Verlag Beruf und Schule, Itzehoe (1989), beschrieben.

25

In den nachstehenden Beispielen und Vergleichsbeispielen handelt es sich jeweils um einschichtige oder mehrschichtige Folien, die auf der beschriebenen Extrusionsstraße

hergestellt werden.

### Beispiel 1

Es wurde eine 75 µm dicke, weiße Folie hergestellt, die als Hauptbestandteil Polyethylenterephthalat (RT49, KoSa, Deutschland), 7 Gew.-% Titandioxid vom Rutil-Typ (Tronox RFK2, Kerr McGee, Deutschland), 200 ppm optischen Aufheller (Hostalux KS, Clariant, Deutschland) sowie 30 ppm blauen Farbstoff Sudanblau 2 (BASF, Deutschland) enthielt.

Die Additive Titandioxid, optischer Aufheller und blauer Farbstoff wurden als Masterbatche zugegeben.

Das Polyethylenterephthalat, aus dem die Folie hergestellt wurde und das Polyethylenterephthalat, das zur Herstellung der Masterbatche verwendet wurde, hatten eine Standardviskosität SV (DCE) von 810, was einer intrinsischen Viskosität von 0,658 dl/g entspricht.

Das Masterbatch (1) setzte sich zusammen aus 50 Gew.-% Titandioxid, 0,14 Gew.-% optischem Aufheller sowie 49,86 Gew.-% Klarrohstoff. Das Masterbatch (2) enthielt neben Klarrohstoff 1500 ppm blauen Farbstoff.

Vor der Extrusion wurden 14 Gew.-% Masterbatch (1), 2 Gew.-% Masterbatch (2) sowie 84 Gew.-% Klarrohstoff bei einer Temperatur von 150 °C getrocknet und anschließend im Extruder aufgeschmolzen.

### Beispiel 2

Es wurde ebenfalls ein 75 µm dicke, weiße Folie hergestellt. Die Folie aus Beispiel 2

enthielt 14 Gew.-% Masterbatch (1) und 86 Gew.-% Klarrohstoff. Sie enthielt aber keinen blauen Farbstoff.

### Beispiel 3

- 5 Es wurde eine 23 µm dicke, koextrudierte weiße ABA-Folie hergestellt, wobei A die Deckschichten und B die Kernschicht symbolisiert. Die Rezeptur der 20 µm dicken Kernschicht entsprach der Rezeptur des Beispiels 2. Die 1,5 µm dicken Deckschichten enthielten 93 Gew.-% Klarrohstoff sowie 7 Gew.-% eines Masterbatches, das neben Klarrohstoff 10.000 ppm Siliciumdioxid (<sup>®</sup>Sylobloc, Grace, Deutschland) enthielt. Diese
- 10 Folie zeichnete sich durch einen ganz besonders hohen Oberflächenglanz aus.

### Vergleichsbeispiel 1

Es wurde eine 75 µm dicke Monofolie hergestellt. Die Rezepturierung der Folie entsprach der aus Beispiel 2. Das Titandioxid-Masterbatch enthielt jedoch keinen optischen Aufheller.

15

### Vergleichsbeispiel 2

Die 75 µm dicke weiße Folie aus Vergleichsbeispiel 2 enthielt wie die Folie aus Vergleichsbeispiel 1 neben Klarrohstoff lediglich 7 Gew.-% Titandioxid. Hier wurde jedoch nun ein Titandioxid vom Anatas-Typ (<sup>®</sup>Hombitan, Sachtleben, Deutschland) eingesetzt, das direkt beim Rohstoffhersteller in den Polyester eingearbeitet worden war.

20

Die hergestellten weißen PET-Folien hatten das in der folgenden Tabelle illustrierte Eigenschaftsprofil:

Tabelle

Eigenschaften	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Vgl.- Bsp. 1	Vgl.- Bsp. 2
Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	75	75	23	75	75
Oberflächenglanz 1. Seite	50	55	160	45	50
(Meßwinkel 20°) 2. Seite	50	50	160	50	50
Lichttransmission/Transparenz [%]	30	28	40	30	32
Weißgrad (nach Berger) [%]	94	94	90	84	82
Gelbzahl (YID)	20	22	12	31	48
E-Modul längs [ $\text{N/mm}^2$ ]	4400	4300	4400	4300	4350
E-Modul quer [ $\text{N/mm}^2$ ]	5700	5500	5500	5600	5650
Reißfestigkeit längs [ $\text{N/mm}^2$ ]	200	210	200	250	200
Reißfestigkeit quer [ $\text{N/mm}^2$ ]	260	270	260	260	260
Reißdehnung längs [%]	140	140	120	140	135
Reißdehnung quer [%]	90	100	100	100	90
Einfärbung	strahlend weiß	strahlend weiß	strahlen d weiß	weiß	gelb- stichig

\* \* \* \* \*

5 6. Weiße Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich zu dem optischen Aufheller einen in Polyester löslichen blauen Farbstoff enthält ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Kobaltblau, Ultramarinblau, Anthrachinonfarbstoffe oder Kombinationen aus diesen, insbesondere Sudanblau 2, und daß die Menge an blauem Farbstoff im Bereich von 10 bis 10.000 ppm liegt, insbesondere von 20 bis 5.000 ppm, besonders bevorzugt von 50 bis 1.000 ppm, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten.

10 7. Weiße Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie Titandioxidteilchen enthält, die zu mindestens 95 Gew.-% aus Rutil bestehen und die eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 0,10 bis 0,30 µm besitzen (Sedigraphmethode).

15 8. Weiße Folie nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Titandioxidteilchen einen Überzug aus anorganischen Oxiden und/oder organischer Verbindung besitzen, und daß der Überzug eine Menge von 1 bis 12 g, insbesondere von 2 bis 6 g, anorganische Oxide und/oder von 0,5 bis 3 g, insbesondere von 0,7 bis 1,5 g, organische Verbindung, bezogen auf 100 g Titandioxidteilchen, enthält.

20 9. Weiße Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Weißgrad von  $\geq 85\%$ , vorzugsweise  $\geq 87\%$ , insbesondere  $\geq 90\%$  in Kombination mit einem Gelbwert von  $\leq 40$ , vorzugsweise  $\leq 35$ , insbesondere  $\leq 30$  bei einer Dicke im Bereich von 10 bis 500 µm aufweist.

25 10. Weiße Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie einschichtig oder mehrschichtig ist, daß sie in der mehrschichtigen



Ausführungsform aus mindestens einer Kernschicht und mindestens einer Deckschicht aufgebaut ist und daß insbesondere ein dreischichtiger A-B-A oder A-B-C Aufbau bevorzugt ist.

- 5      11.      Weiße Folie nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Titandioxid sowie der optische Aufheller und gegebenenfalls der blaue Farbstoff in der Kernschicht enthalten sind oder daß auch die Deckschichten ausgerüstet sind.
- 10      12.      Verfahren zum Herstellen einer weißen Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, nach dem Extrusionsverfahren, bei dem das Thermoplastmaterial in einem Extruder aufgeschmolzen, durch eine Schlitzdüse extrudiert und als weitgehend amorphe Vorfolie auf einer Kühlwalze abgeschreckt, dann erneut erhitzt und in Längs- und Querrichtung bzw. in Quer- und in Längsrichtung bzw. in Längs-, in Quer- und nochmals in Längsrichtung und/oder Querrichtung gestreckt wird, dadurch
- 15      gekennzeichnet, daß die Strecktemperaturen auf eine Temperatur im Bereich von  $T_g + 10 \text{ K}$  bis  $T_g + 60 \text{ K}$ , und das Streckverhältnis der Längsstreckung im Bereich von 2 bis 6, insbesondere von 2,5 bis 4,5, das der Querstreckung von 2 bis 5, insbesondere von 3 bis 4,5, und das der ggf. durchzuführenden zweiten Längsstreckung von 1,1 bis 3 eingestellt werden.
- 20      13.      Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß anschließend an die Streckung die Thermofixierung der Folie bei Ofentemperaturen im Bereich von 200 bis 260 °C, insbesondere von 220 bis 250 °C, durchgeführt wird.
- 25      14.      Verwendung einer weißen Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 11 für Innenraumverkleidungen, für den Messebau und Messeartikel, für Displays, für Schilder, für Etiketten, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, als Kaschiermedium und für Lebensmittelanwendungen.

5 Zusammenfassung

Weiße, biaxial orientierte Folie aus einem kristallisierbaren Thermoplasten mit hohem Weißgrad

- 10 Die Erfindung betrifft eine weiße Folie mit einer Dicke im Bereich von 10 bis 500  $\mu\text{m}$ , die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält. Sie muss zusätzlich mindestens ein Titandioxid vom Rutil-Typ als Weißpigment und mindestens einen optischen Aufheller enthalten, wobei der optische Aufheller und/oder das Titandioxid als Masterbatch bei der Folienherstellung zudosiert werden. So eine weiße Folie eignet sich
- 15 besonders für Innenraumverkleidungen, für den Messebau und Messeartikel, für Displays, für Schilder, für Etiketten, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, als Kaschiermedium und für Lebensmittelanwendungen.

\* \* \* \* \*

Attorney Docket No. 00/052MFB

I FURTHER DECLARE THAT all statements made herein of my own knowledge are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

Name of first inventor

Ursula MURSCHALL

Citizenship

German

Residence

Nierstein, Federal Republic of Germany

Post Office Address

Im Bacchuswinkel 11, D-55283 Nierstein, Federal Republic of Germany

Inventor's signature



Date

June 18, 2001

Name of second inventor

Ulrich KERN

Citizenship

German

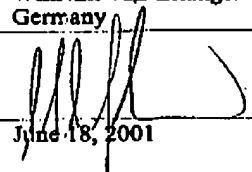
Residence

Ingelheim, Federal Republic of Germany

Post Office Address

Wilhelm-von-Erlanger-Str. 23, D-55218 Ingelheim, Federal Republic of Germany

Inventor's signature



Date

June 18, 2001

Name of third inventor

Klaus OBERLAENDER

Citizenship

German

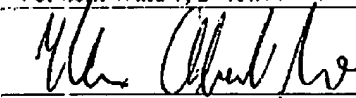
Residence

Wiesbaden, Federal Republic of Germany

Post Office Address

Vor der Wald 7, D-65207 Wiesbaden, Federal Republic of Germany

Inventor's signature



Date

June 18, 2001

Name of fourth inventor

Citizenship

Residence

Post Office Address

Inventor's signature

Date

Office Address for all  
Inventors

Mitsubishi Polyester Film GmbH  
Rheingastrasse 190-196  
D-65203 Wiesbaden  
Federal Republic of Germany